

# DIESEL EXHAUST GAS PURIFYING FILTER

**Publication number:** JP9158710

**Publication date:** 1997-06-17

**Inventor:** NAKAYAMA YOSHINORI; NAKANISHI TOMOHIKO;  
KAGEYAMA TERUTAKA; KONDO TOSHIHARU

**Applicant:** NIPPON SOKEN; DENSO CORP

**Classification:**

**- international:** *F01N3/02; B01D39/00; B01D39/14; B01D39/20; B01D46/00; B01D53/94; B01J37/02; F01N3/02; B01D39/00; B01D39/14; B01D39/20; B01D46/00; B01D53/94; B01J37/00; (IPC1-7): F01N3/02; B01D39/00; B01D39/14; B01D39/20; B01D46/00; B01D53/94; B01J37/02*

**- European:**

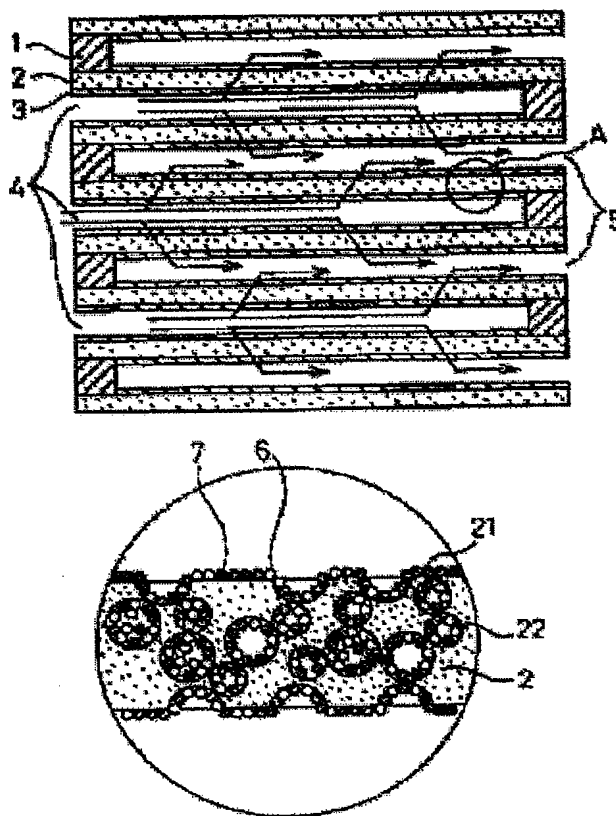
**Application number:** JP19950320107 19951208

**Priority number(s):** JP19950320107 19951208

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP9158710

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To increase the contact area of exhaust gas with a coating layer so as to improve reactivity to an oxidation catalyst and thereby to improve purifying performance by providing a structure body with coating material adhering to the surface and the inside of pores of a cell side wall of a honeycomb type filter. **SOLUTION:** In a porous ceramic filter of honeycomb structure, both ends of monolithic honeycomb are alternately plugged with plugging material 1. Activated alumina coating layers 3 are formed on the surface 21 of a cell side wall 2 of a honeycomb type filter and the pore surface 22 of the cell side wall 2. Diesel exhaust gas containing particulates enters into a cell from the cell inlet side 4, passes through the cell side wall 2 and goes out from the cell outlet side 5. At this time, the particulates are collected by surface and internal pores of the cell side wall 2. The filter thus coated can be suitably used as a diesel particulate filter with a low pressure loss.



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-158710

(43)Date of publication of application : 17.06.1997

(51)Int.Cl.

F01N 3/02

B01D 39/00

B01D 39/14

B01D 39/20

B01D 46/00

B01D 53/94

B01J 37/02

(21)Application number : 07-320107

(71)Applicant : NIPPON SOKEN INC

DENSO CORP

(22)Date of filing : 08.12.1995

(72)Inventor : NAKAYAMA YOSHINORI

NAKANISHI TOMOHIKO

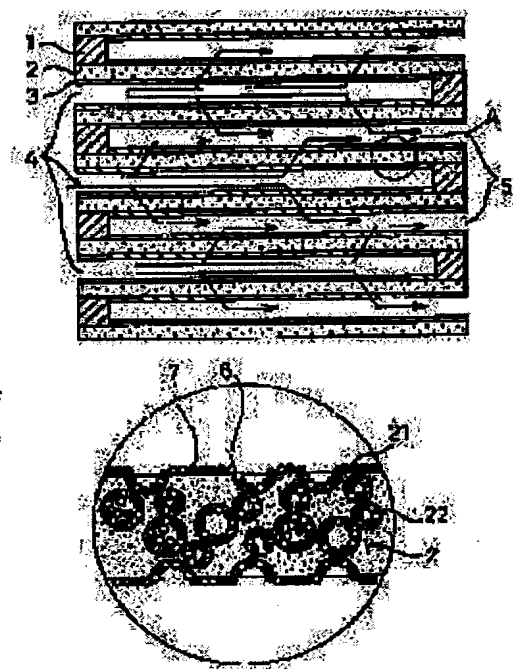
KAGEYAMA TERUTAKA

KONDO TOSHIHARU

**(54) DIESEL EXHAUST GAS PURIFYING FILTER****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To increase the contact area of exhaust gas with a coating layer so as to improve reactivity to an oxidation catalyst and thereby to improve purifying performance by providing a structure body with coating material adhering to the surface and the inside of pores of a cell side wall of a honeycomb type filter.

**SOLUTION:** In a porous ceramic filter of honeycomb structure, both ends of monolithic honeycomb are alternately plugged with plugging material 1. Activated alumina coating layers 3 are formed on the surface 21 of a cell side wall 2 of a honeycomb type filter and the pore surface 22 of the cell side wall 2. Diesel exhaust gas containing particulates enters into a cell from the cell inlet side 4, passes through the cell side wall 2 and goes out from the cell outlet side 5. At this time, the particulates are collected by surface and internal pores of the cell side wall 2. The filter thus coated can be suitably used as a diesel particulate filter with a low pressure loss.



**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]One end of a cell opening of a porosity ceramic honeycomb structured body which has an open cell every other piece \*\*\*\*\*, A cell opening which \*\*\*\*\* is not made at this end an end of an opposite hand A \*\*\*\* suggestion \*\*\*\* cage, It is a honeycomb type filter which passes fine pores in a cell wall and with which gas circulates, A diesel emission-gas-purification filter which passes fine pores in a cell wall which has the structure to which coating material which contains high specific surface area material particles in an inside of the surface of a cell side wall and fine pores of a cell side wall has adhered and with which gas circulates.

[Claim 2]The filter according to claim 1 whose average pore size porosity of a cell wall of a filter after supporting said high specific surface area material is 5-35 micrometers at 40 to 65%.

[Claim 3]The diesel emission-gas-purification filter according to claim 1 or 2 in which said high specific surface area material is activated alumina.

[Claim 4]A filter given in any 1 paragraph of claims 1-3 with which catalyst metal which consists of at least one sort of platinum group metals is supported.

[Claim 5]A manufacturing method of a diesel emission-gas-purification filter which passes fine pores in a cell wall characterized by comprising the following and with which gas circulates.

A porosity ceramic honeycomb structured body which has an open cell is coated with coating slurry containing high specific surface area material particles and inflammable destruction-by-fire material particles, Under the present circumstances, a thing which mean particle diameter of said high specific surface area material particles and inflammable destruction-by-fire material particles is a size smaller than an average pore size of said honeycomb structured body, and is calcinated after that.

An opening which \*\*\*\*\* one end of a cell opening of said honeycomb structured body every other piece, and is not \*\*\*\*\* (ing) at this end \*\*\*\*\* an end of an opposite hand.

[Claim 6]Said inflammable destruction-by-fire material particles are carbon, and said coating slurry is a manufacturing method of claim 5 of said high specific surface area material particles which contains said 5wt% of carbon particle at least.

[Claim 7]A manufacturing method of a filter which passes fine pores in a cell wall characterized by comprising the following and with which gas circulates.

It coats with a slurry which coats with a slurry which contains inflammable destruction-by-fire material particles for said honeycomb structured body beforehand, and does not include high specific surface area material, makes it dry, contains high specific surface area material particles after that, and does not contain an inflammable destruction-by-fire substance, and calcinates.

An opening which \*\*\*\*\* one end of a cell opening of said honeycomb structured body every other piece, and is not \*\*\*\*\* (ing) at this end \*\*\*\*\* an end of an opposite hand.

[Claim 8]The manufacturing method according to claim 7 whose percentage that inflammable destruction-by-fire material particles in a slurry which contains said inflammable destruction-by-fire material particles, and does not contain high specific surface area material particles occupy is 5 - 50wt%.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention removes a particulate at least among the substances contained in the gas discharged from internal-combustion engines, such as a diesel power plant, and relates to the filter for PATI cue rate catching used in order to purify exhaust gas.

[0002]

[Description of the Prior Art]The substance harmful to a human body is contained in the particulate discharged from internal-combustion engines, such as a diesel power plant. It has been an environmental technical problem to remove this.

For this reason, in the former, after catching a particulate and catching a fixed quantity with the filter formed in the exhaust system of the diesel power plant, the method of carrying out combustion removing of the particulate by electric heater, a burner, etc. is performed. There is also a method of lowering particulate combustion temperature with the platinum metal catalyst supported in the filter, and burning the caught particulate continuously. In the case of the method of carrying out combustion removing of the particulate which the former caught by electric heater, a burner, etc. Although the filter maximum temperature at the time of combustion rises, a filter may be damaged with the heat stress concerning a filter and particulate collection volume control is so important that there is much particulate collection volume, it has not come to control collection volume thoroughly. Since the heat stress which in combustion by the latter catalyst combustion temperature becomes comparatively low and is applied to a filter becomes small, a catalyst is excellent in heat resistance.

[0003]In the above-mentioned method, the cordierite which shows low-thermal-expansion nature is mainly used for particulate catching generally as the construction material, using the honeycomb structured body of ceramics in many cases.

[0004]The cell opening of one end of the ceramic monolith of honeycomb structure, for example, the cell opening by the side of a gas inlet, is \*\*\*\*\* (ed) for the diesel emission-gas-purification filter with which this invention is related every piece, and the cell opening by the side of a gas outlet is chisel \*\*\*\*\* (ed) about the cell which the opening of an entrance side is not \*\*\*\*\* (ing). Therefore, exhaust gas passes the fine pores of a cell side wall, and the particulate which flows with exhaust gas is caught inside the surface of this cell side wall, and the fine pores of a cell side wall.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]For the structure of flowing into the cell which gas passes the stoma (several micrometers - tens of micrometers) of a cell wall, and adjoins when the honeycomb structure porous ceramic filter for diesel exhausts \*\*\*\*\* the both ends of a monolith honeycomb by turns as mentioned above, There is an advantage whose particulate collection efficiency is higher than the filter of other structures. The above \*\*\*\*\* are made and this invention provides the diesel emission-gas-purification filter which has the porous ceramic filter which had the inside of the cell side wall surface and its fine pores coated with high specific surface area material particles, such as activated alumina.

[0006]When the ceramic carrier of honeycomb structure is coated with high specific surface area material particles, such as activated alumina, By adding combustible material particles, such as carbon, to the slurry of activated alumina, coating a carrier surface with this slurry and calcinating it, What makes the above-mentioned combustible material burned down, forms much

[0007]

[0008]The 2nd mode of this invention a porosity ceramic honeycomb structured body which has an open cell, It coats with coating slurry which contains inflammable destruction-by-fire material particles (only henceforth "an inflammable destruction-by-fire substance") with high specific surface area material, Under the present circumstances, a thing which mean particle diameter of said high specific surface area material and an inflammable destruction-by-fire substance is a size smaller than an average pore size of said honeycomb structured body, and is calcinated after that, And an opening which \*\*\*\*\* one end of a cell opening of said honeycomb structured body every other piece, and is not \*\*\*\*\* (ing) at this end is a manufacturing method of a diesel emission-gas-purification filter which passes fine pores in a cell wall including \*\*\*\*\* (ing) an end of an opposite hand and with which gas circulates.

[0010] In order to make coating material which includes high specific surface area material in an inside of the surface of a cell side wall of said porosity ceramic honeycomb structured body, and fine pores of a cell side wall for said high specific surface area material adhere, What is necessary is to coat said porosity ceramic honeycomb structured body with coating material containing high specific surface area material and coating slurry which contains an inflammable destruction-by-fire substance preferably, and to remove an excessive slurry desirable after that, and just to calcinate.

[0012] Said high specific surface area material is high specific surface area, so that the mean particle diameter is smaller than an average pore size of said porosity ceramic honeycomb

structured body, and a granular material which is not an inflammability is said. As an example of said high specific surface area material, there is activated alumina, silica, zirconia, a titania, or a thing containing at least two of kinds of these. Activated alumina is preferred also among these in respect of high specific surface area organization potency, catalyst metal support ability, etc. As activated alumina, there are gamma-alumina, beta-alumina, theta-alumina, delta-alumina, eta-alumina, kappa-alumina, etc. In order to make this high specific surface area material adhere to an inside of the surface of a cell side wall of said porosity ceramic honeycomb structured body, and fine pores firmly, it is preferred to mix with a binder and to use. as the example of this binder -- alumina sol and silica -- there are sol, an aluminium nitrate, etc.

[0013]In the 2nd mode of this invention, a reason particle diameter of high specific surface area materials, such as activated alumina, is the above ranges is because high specific surface area material needs to invade into an inside of fine pores of a cell side wall of porosity ceramic structure before coating by said high specific surface area material. Although only the surface of a cell side wall coated a honeycomb type monolith carrier with high specific surface area material conventionally, Since a particulate contained in exhaust gas stops on the surface of a cell side wall of a filter, and at an inside of fine pores of a cell side wall in the case of a honeycomb type filter of structure where exhaust gas passes an inside of fine pores of a cell side wall, At this time, since it burns in response to a catalysis, a particulate needs to contact inside this high specific surface area material and fine pores. Therefore, the aforementioned particle diameter is required for high specific surface area material.

[0014]As said inflammable destruction-by-fire substance, there are carbon, wheat flour, bread crumbs, corks, coal, tree waste, etc. Mean particle diameter of this inflammable destruction-by-fire substance is smaller than an average pore size of a porosity ceramic honeycomb structured body before coating by said high specific surface area material. The reason is infiltrating into an inside of fine pores of a cell side wall of a filter with high specific surface area material, and after it is burned down, it is for a crevice made in an inside of fine pores protecting a blockade of fine pores by coating of high specific surface area material. It is not necessary to make particle diameter of an inflammable destruction-by-fire substance not necessarily the same as that of high specific surface area material. As for mean particle diameter of this inflammable destruction-by-fire substance, since an average pore size of a cell side wall of a honeycomb structured body after, coating and calcinating said porosity ceramic honeycomb structured body with high specific surface area material on the other hand shall be [ preferably ] not less than 5 micrometers, it is preferred to be referred to as not less than 3 micrometers. Since the viscosity of a slurry becomes it high that this is less than 3 micrometers and it becomes difficult to coat, it is not desirable.

[0015]The purpose of using an inflammable destruction-by-fire substance, by making it distribute highly and making an inside of making a coating layer on the surface of a cell side wall porosity-ize, and fine pores of a cell side wall coat with high specific surface area materials, such as activated alumina, It is for controlling a pressure drop buildup of a filter by coating of high specific surface area material. receiving high specific surface area material, when using carbon as an inflammable destruction-by-fire substance -- at least -- more than 5wt% -- if it adds, an effect is to reduce a pressure loss. on the other hand -- carbon -- 50wt% -- since adhesive strength with a filter of a coating layer of high specific surface area material will fall if it super-adds, it is not desirable.

[0016]There are a method of coating with this invention using a solution which mixed an inflammable destruction-by-fire substance with high specific surface area material, and a method of coating with a solution which contains only an inflammable destruction-by-fire substance beforehand, and coating with a solution containing the following high specific surface area material. in order that an inflammable destruction-by-fire substance may coat with high specific surface area material the state where an inside of fine pores of a cell side wall of a filter was blockaded selectively in the case of the latter -- porosity-izing of a coating layer inside fine pores -- and it can high-decentralize.

[0017]When coating with a solution which contains only an inflammable destruction-by-fire substance beforehand, less than more than 5wt%50wt% of a rate that an inflammable destruction-by-fire substance occupies in this solution is preferred. In the case of beyond 50wt%, since adhesive strength with a filter of a coating layer of high specific surface area material falls, it is not desirable.

[0018]A diesel emission-gas-purification filter of this invention catches and carries out combustion removing of the particulate contained in exhaust gas of a diesel power plant at least. A filter is coated with high specific surface area substances, such as activated alumina, in order to use a carrier for making platinum group catalyst metal coat. Generally, platinum group catalyst metal is used as a catalyst which lowers particulate combustion temperature, and is further used as an oxidation catalyst of carbon monoxide or hydrocarbon. A filter of this invention is a filter which has supported a metal catalyst which consists of at least one kind of platinum group metals. As said platinum group metals, at least one sort of platinum, rhodium, palladium, a ruthenium, and iridium can be used.

[0019]Next, a diesel emission-gas-purification filter of this invention is concretely explained with drawing 1 and drawing 2. It is the elements on larger scale of the A section [ in / drawing 1 can be set in a sectional view of this invention diesel emission-gas-purification filter, and / in drawing 2 / drawing 1 ]. In both ends of a monolith honeycomb, a porous ceramic filter of this honeycomb structure is \*\*\*\* suggestion \*\*\*\*\* by turns at the \*\*\*\*\* material 1. The coating layer 3 of activated alumina is formed in the surface 21 of a cell wall of a honeycomb type filter, and the fine-pores surface 22 of a cell wall. All the cell walls are coated with activated alumina, and it is raising purification efficiency of exhaust gas components (HC, CO, etc.) of a particulate and others caught inside a cell wall by supporting platinum group catalyst metal into a coating portion of activated alumina. A statement of platinum group catalyst metal is omitted in this figure.

[0020]A diesel exhaust containing a particulate advances into a cell from cell inlet side 4, passes the cell wall 2, and leaves it from cell outlet side 5. At this time, a particulate is caught by fine pores of the cell wall surface and an inside. After platinum group catalyst metal coats activated alumina, coating anew is common, but it is also possible to coat with a solution mixed with activated alumina and carbon.

[0021]A filter coated using the above materials can be conveniently used as a diesel particulate filter of low pressure loss. Below, the example and comparative example are shown.

[0022]

[Example]

(Example 1) The ceramic honeycomb structured body of a cordierite ( $2\text{MgO}$ ,  $2\text{aluminum}_2\text{O}_3$ , and  $5\text{SiO}_2$ ) presentation is produced by a publicly known extrusion process, It calcinates by the maximum temperature of  $1350^{\circ}\text{C}$  –  $1450^{\circ}\text{C}$ , the heating rate of  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  –  $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , and the retention time of 2 to 20 hours, Porosity had the fine-pores characteristic which is 25 micrometers of average pore sizes 55%, and the porosity cordierite honeycomb structured body which are the cell wall thickness of 0.45 mm, 140 mm in diameter whose number of cells per square inch is 150 pieces, and 130 mm in length was obtained.

[0023]On the other hand, as a high specific surface area material, 1330 g of activated alumina (gamma-alumina) (made by Sumitomo Chemical) with a diameter of a centriole of 5 micrometers, Mix and agitate 670 g of alumina sol (product made from the Nissan chemicals) with the water 4L, and activity alumina slurry is produced, Six kinds of samples (carbon addition rate 10wt% – 100wt%) as for which carbon (product made from SEC) with a diameter of a centriole of 5 micrometers changed the addition rate to this on the basis of the weight of activated alumina were produced.

[0024]The aforementioned porosity cordierite honeycomb filter is thoroughly dipped in said activity alumina slurry containing carbon (wash coat). Then, the slurry which adhered too much in an air cleaner and compressed air is removed as thoroughly as possible. It dried at  $120^{\circ}\text{C}$  for 2 hours, and calcinated at  $800^{\circ}\text{C}$ , and carbon was made furthermore burned down thoroughly after that. Filter weight was measured after calcination and the amount (g/L) of coats of per 1L was calculated from weight differences with the filter in front of a wash coat.

[0025]The cell opening by the side of the gas inlet of the honeycomb structured body which carried out wash coat processing is \*\*\*\*\* (ed) every piece, and it \*\*\*\* [ chisel ] in the gas outlet side about the cell which is not \*\*\*\*\* (ing) by an entrance side. Especially as long as \*\*\*\*\* material is an existing charge of a ceramic material with a heat resistance [ such as cordierite, alumina, and zirconia, ] of not less than  $1000^{\circ}\text{C}$ , it may not be limited, but the adhesives made from ceramics may be sufficient as it. Thus, the filter with catalyst support was produced (the carrier A – the carrier F).

[0026](Example 2) Produce the porosity cordierite honeycomb filter used for Example 1, and the same filter, and as a high specific surface area material, 670 g of alumina sol was mixed with the activated alumina 1330g with a diameter of a centriole of 5 micrometers with the water 4L, and the wash coat of said filter was carried out to the agitated activity alumina slurry. Then, the slurry which adhered too much in an air cleaner and compressed air is removed as thoroughly as possible. Furthermore, after that, it dried at 120 \*\* for 2 hours, and calcinated at 800 \*\*. Filter weight was measured after calcination and the amount (g/L) of coats of per 1L was calculated from weight differences with the filter in front of a wash coat.

[0027]Then, the cell opening by the side of the gas inlet of the honeycomb structured body which carried out wash coat processing was \*\*\*\*\* (ed) every piece, in the gas outlet side, it \*\*\*\*\* (ed) [ chisel ] about the cell which is not \*\*\*\*\* (ing) by an entrance side, and the filter with catalyst support was produced (carrier G).


[0028](Example 3) Produce the porosity cordierite honeycomb filter used for Example 1, and the same filter, and as a high specific surface area material, The activated alumina 1330g with a diameter of a centriole of 5 micrometers and 670 g of alumina sol are mixed with the water 4L, The wash coat was carried out to the filter which produced six kinds of samples (carbon addition rate 10wt% - 100wt%) as for which carbon (product made from SEC) with a diameter of a centriole of 50 micrometers changed the addition rate to this on the basis of the weight of activated alumina, and was produced by the same process as Example 1. Then, the slurry which adhered too much in an air cleaner and compressed air was removed as thoroughly as possible. It dried at 120 \*\* for 2 hours, and calcinated at 800 \*\*, and carbon was made furthermore burned down thoroughly after that. Filter weight was measured after calcination and the amount (g/L) of coats of per 1L was calculated from weight differences with the filter in front of a wash coat.

[0029]Then, the cell opening by the side of the gas inlet of the honeycomb structured body which carried out wash coat processing was \*\*\*\*\* (ed) every piece, in the gas outlet side, it \*\*\*\*\* (ed) [ chisel ] about the cell which is not \*\*\*\*\* (ing) by an entrance side, and the filter with catalyst support was produced (the carrier H - the carrier M).

[0030](Measurement of the pressure loss of a filter with catalyst support) Compressed air was passed from the entrance side of the filter, and the differential pressure of an entrance side and an outlet side was measured. The measurement result of the pressure loss of the filter with catalyst support obtained by Examples 1-3 is shown in Table 1 and drawing 3. From this result, the filter of Example 1 is understood that a pressure loss is lower than the filter of Examples 2 and 3.

[0031]

[Table 1]

担体の種類	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
カーボン粒径 (μm)	5	5	5	5	5	5		50	50	50	50	50	50
カーボン量 (g/活性炭アルミナ量100g)	10	20	30	50	70	100	0	10	20	30	50	70	100
活性炭アルミナの 担持量 (g/L)	61	60	65	68	70	70	65	62	66	61	60	63	66
圧力損失 (mmAq)	25	23.5	24	23	22	22.5	34	35	34	35	33	34	33

[0032](Pore distribution measurement before and behind coating) The result of the pore distribution measurement before and behind coating of the example 1 (carrier A) example 3 (carrier H) is shown in drawing 4 and drawing 5, respectively. In this invention article, even if it coats activated alumina, the average pore size of fine pores of those with not less than 5 micrometer and the blockaded cell wall of the filter has decreased. On the other hand, in Example 3, the average pore size was set to less than 5 micrometers by coating, and the fine pores blockaded have increased. That is, if carbon is made to invade into the inside of the fine pores of a filter, the inside of fine pores will not be buried with activated alumina, and a pressure loss will become low.

[0033]

[Effect of the Invention]The diesel emission-gas-purification filter which has the porous ceramic



filter coated with high specific surface area material by this invention in the surface of a honeycomb structured body side attachment wall and the inside of fine pores is provided.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The sectional view of one example of this invention diesel emission-gas-purification filter.

[Drawing 2]The elements on larger scale of the A section in drawing 1.

[Drawing 3]The graph showing the measurement result of the pressure loss of a filter with \*\*\*\* suggestion \*\*\*\* catalyst support of Examples 1-3.

[Drawing 4]The graph showing the result of the pore distribution measurement before and behind coating of Example 1 (carrier A).

[Drawing 5]The graph showing the result of the pore distribution measurement before and behind coating of Example 3 (carrier H).

[Description of Notations]

- 1 -- \*\*\*\* material
- 2 -- Cell side wall
- 3 -- Coating layer of activated alumina
- 4 -- The gas inlet side
- 5 -- The gas outlet side
- 6 -- Opening by a carbon particle
- 7 -- Activated alumina particles
- 21 -- The surface of a cell side wall
- 22 -- Fine pores of a cell side wall

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-158710

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 1 N 3/02	3 0 1		F 0 1 N 3/02	3 0 1 C
B 0 1 D 39/00			B 0 1 D 39/00	B
39/14			39/14	B
39/20			39/20	D
46/00	3 0 2		46/00	3 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-320107

(22) 出願日 平成7年(1995)12月8日

(71) 出願人 000004695

株式会社日本自動車部品総合研究所  
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 中山 慶則

愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会  
社日本自動車部品総合研究所内

(72) 発明者 中西 友彦

愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会  
社日本自動車部品総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

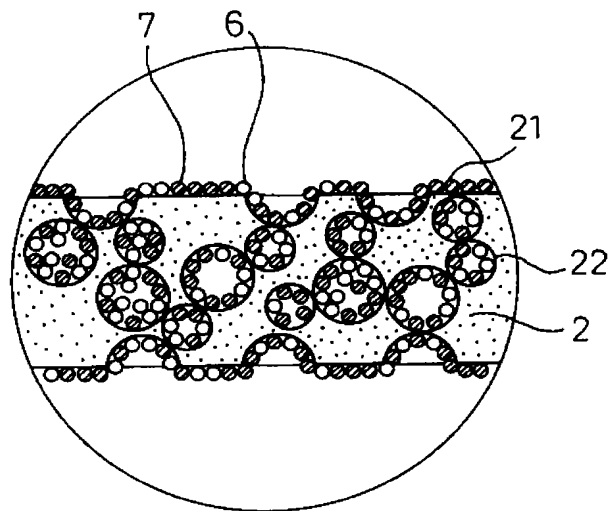
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼル排ガス浄化フィルタ

(57) 【要約】

【課題】 連続気泡を有する多孔質セラミックハニカム構造体のセル開口部の片端が1個おきに目封じされ、この端で目封じされていないセル開口部は反対側の端を目封じされておりセル壁中の細孔を通過してガスが流通するようになっているハニカムフィルタを有するディーゼル排ガス浄化フィルタにおいて、上記ハニカムフィルタになるべく多くの活性アルミナを担持させる。

【解決手段】 上記ハニカムフィルタのセル側壁表面及びその細孔の内部に活性アルミナを付着させる。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 連続気泡を有する多孔質セラミックハニカム構造体のセル開口部の片端が1個おきに目封じされ、この端で目封じのされていないセル開口部は反対側の端を目封じされており、セル壁中の細孔を通過してガスが流通するようになっているハニカム型フィルタであって、セル側壁の表面及びセル側壁の細孔内部に高比表面積材料粒子を含むコーティング材料が付着している構造体、を有する、セル壁の中の細孔を通過してガスが流通するディーゼル排ガス浄化フィルタ。

【請求項2】 前記高比表面積材料を担持した後のフィルタのセル壁の気孔率が40～65%で、平均細孔径が5～35 $\mu$ mである請求項1に記載のフィルタ。

【請求項3】 前記高比表面積材料が活性アルミナである請求項1又は2に記載のディーゼル排ガス浄化フィルタ。

【請求項4】 更に少なくとも1種の白金族元素からなる触媒金属が担持してある請求項1～3のいずれか1項に記載のフィルタ。

【請求項5】 連続気泡を有する多孔質セラミックハニカム構造体を、高比表面積材料粒子と可燃性焼失物質粒子とを含むコーティングスラリーでコーティングし、この際、前記高比表面積材料粒子及び可燃性焼失物質粒子の平均粒径が前記ハニカム構造体の平均細孔径より小さな大きさであり、その後焼成すること、並びに前記ハニカム構造体のセル開口部の片端を1個おきに目封じし、この端で目封じしていない開口部は反対側の端を目封じすること、を含む、セル壁の中の細孔を通過してガスが流通するディーゼル排ガス浄化フィルタの製造方法。

【請求項6】 前記可燃性焼失物質粒子がカーボンであり、前記コーティングスラリーが前記高比表面積材料粒子の少なくとも5wt%の前記カーボン粒子を含む請求項5の製造方法。

【請求項7】 前記ハニカム構造体を予め可燃性焼失物質粒子を含み高比表面積材料を含まないスラリーでコーティングし、乾燥させ、その後高比表面積材料粒子を含み可燃性焼失物質を含まないスラリーでコーティングし、焼成すること、並びに前記ハニカム構造体のセル開口部の片端を1個おきに目封じし、この端で目封じしていない開口部は反対側の端を目封じすることを含む、セル壁の中の細孔を通過してガスが流通するフィルタの製造方法。

【請求項8】 前記可燃性焼失物質粒子を含み高比表面積材料粒子を含まないスラリーにおける可燃性焼失物質粒子が占める割合が5～50wt%である請求項7に記載の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出されるガスに含まれている物質

のうち少なくともパティキュレート除去し、排気ガスを浄化するために用いられるパティキュレート捕集用のフィルタに関する。

**【0002】**

【従来の技術】 ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出されるパティキュレートには、人体に有害な物質が含まれており、これを除去することが環境上の課題となっている。このため、従来では、ディーゼルエンジンの排気系に設けたフィルタでパティキュレートを捕集し、一定量捕集した後パティキュレートを電気ヒータやバーナ等で燃焼除去する方法が行なわれている。また、フィルタに担持した白金族金属触媒でパティキュレートの燃焼温度を下げ、捕集したパティキュレートを連続的に燃焼させる方法もある。前者の捕集したパティキュレートを電気ヒータやバーナ等で燃焼除去する方法の場合、パティキュレートの捕集量が多いほど燃焼時のフィルタ最高温度が上昇し、フィルタにかかる熱応力でフィルタが破損することがあり、パティキュレートの捕集量制御が重要であるが、完全に捕集量を制御するには至っていない。後者の触媒による燃焼の場合、燃焼温度が比較的低くなりフィルタにかかる熱応力が小さくなるため、触媒は耐熱性に優れる。

【0003】 上記の方法において、パティキュレートの捕集にはおもに、セラミックのハニカム構造体を用いることが多く、その材質としては、低熱膨張性をしめすコーディエライトが一般的に用いられる。

【0004】 本発明の関係するディーゼル排ガス浄化フィルタは、ハニカム構造のセラミックモノリスの片端のセル開口部、例えばガス入口側のセル開口部は一個おきに目封じしてあり、ガス出口側のセル開口部は入口側の開口部が目封じしていないセルについてのみ目封じする。したがって、排気ガスはセル側壁の細孔を通過し、排気ガスとともに流れるパティキュレートはこのセル側壁の表面およびセル側壁の細孔内部で捕集される。

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】 ディーゼル排ガス用のハニカム構造多孔質セラミックフィルタは前記のようにモノリスハニカムの両端を交互に目封じすることにより、ガスはセル壁の数 $\mu$ m～数十 $\mu$ mの気孔を通過して隣接するセルに流れる構造のため、パティキュレートの捕集効率が他の構造のフィルタよりも高い利点がある。本発明は、前述のような目封じがなされ、活性アルミナ等の高比表面積材料粒子でセル側壁表面及びその細孔の内部をコーティングされた多孔質セラミックフィルタを有するディーゼル排ガス浄化フィルタを提供するものである。

【0006】 ハニカム構造のセラミック担体に活性アルミナ等の高比表面積材料粒子をコーティングする場合、活性アルミナのスラリーにカーボン等の可燃性物質粒子を添加してこのスラリーを担体表面にコーティングして

焼成することにより、上記可燃性物質を焼失させてコーティング層の表面に多数のポアを形成し、このポアによりコーティング層へのガスの拡散効率を高めるようにしたものが公知となっている（特開昭57-99314号公報、特開昭61-245849号公報）。しかし、これはフロースルー式のセラミックハニカムに関し、排気ガスのコーティング層への接触面積を増大させ酸化触媒との反応性を向上させて浄化性能を向上させることを目的としている。つまり、活性アルミナのコーティング層の表面にカーボンで約10～20 $\mu$ m程度のポアで凹みをつくることでコート層の表面積を増大させることが目的であり、本発明の関する排ガスがセル側壁を通過するディーゼル排ガス浄化フィルタとは根本的に異なる。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の態様は、連続気泡を有する多孔質セラミックハニカム構造体のセル開口部の片端が1個おきに目封じされ、この端で目封じのされていないセル開口部は反対側の端を目封じされており、セル壁中の細孔を通過してガスが流通するようになっているハニカム型フィルタであって、セル側壁の表面及びセル側壁の細孔内部に高比表面積材料粒子（以下単に「高比表面積材料」という）を含むコーティング材料が付着している構造体、を有する、セル壁の中の細孔を通過してガスが流通するディーゼル排ガス浄化フィルタである。

【0008】本発明の第2の態様は、連続気泡を有する多孔質セラミックハニカム構造体を、高比表面積材料で可燃性焼失物質粒子（以下単に「可燃性焼失物質」という）を含むコーティングスラリーでコーティングし、この際、前記高比表面積材料及び可燃性焼失物質の平均粒径が前記ハニカム構造体の平均細孔径より小さな大きさであり、その後焼成すること、並びに前記ハニカム構造体のセル開口部の片端を1個おきに目封じし、この端で目封じしていない開口部は反対側の端を目封じすること、を含む、セル壁の中の細孔を通過してガスが流通するディーゼル排ガス浄化フィルタの製造方法である。

【0009】本発明に用いる多孔質セラミックハニカム構造体は、従来低熱膨張性セラミックスとして知られているコーディエライト（化学組成式 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）で作られていることが好ましい。これの気孔率は当業者に周知の方法で自由に調節することができる。

【0010】前記高比表面積材料を前記多孔質セラミックハニカム構造体のセル側壁の表面及びセル側壁の細孔内部に高比表面積材料を含むコーティング材料を付着させるには、前記多孔質セラミックハニカム構造体を高比表面積材料を含むコーティング材料及び好ましくは可燃性焼失物質を含むコーティングスラリーでコーティングし、その後好ましくは余分なスラリーを除去し、そして焼成すればよい。

【0011】通常は前記多孔質セラミックハニカム構造体に活性アルミナ等の高比表面積材料を担持させた後に、この高比表面積材料を担体として排ガス中のパティキュレート燃焼させる性能のすぐれた触媒金属を担持させ、上記目封じをしてディーゼル排ガス浄化フィルタができ上がる。この場合の触媒金属の量はわずかであって上記ディーゼル排ガスフィルタの気孔率は、上記高比表面積材料を担持させた段階の気孔率でほぼ定まってしまう。前記高比表面積材料を担持させた段階でのハニカム構造体のセル壁の気孔率は40～65%が好ましく、45～60%が更に好ましい。またこのセル壁の平均細孔径は5～35 $\mu$ mが好ましく、10～30 $\mu$ mが更に好ましい。この気孔率が40%以上で平均細孔径が5 $\mu$ m以上であれば、このフィルタを排ガスが通過するときの圧損失が小さく、エンジンの出力が低下しない。一方前記気孔率が65%以下で、平均細孔径が30 $\mu$ m以下であればパティキュレート捕獲能力がさほど低くならない。

【0012】前記高比表面積材料とは、その平均粒径が前記多孔質セラミックハニカム構造体の平均細孔径よりも小さい程に高比表面積であり、可燃性でない粒状材料をいう。前記高比表面積材料の例としては活性アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、又はこれらのうちの少なくとも2種類を含むもの等がある。これらの内でも活性アルミナが高比表面積形成能、触媒金属担持能等の点で好ましい。活性アルミナとしては $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナ、 $\delta$ -アルミナ、 $\eta$ -アルミナ、 $\kappa$ -アルミナ等がある。この高比表面積材料は前記多孔質セラミックハニカム構造体のセル側壁の表面及び細孔内部にしっかりと付着させるためにバインダーと混合して用いるのが好ましい。このバインダーの具体例としては、アルミナゾル、シリカゾル、硝酸アルミニウム等がある。

【0013】本発明の第2の態様において、活性アルミナ等の高比表面積材料の粒子径が前記のような範囲である理由は、高比表面積材料が前記高比表面積材料によるコーティング前の多孔質セラミック構造体のセル側壁の細孔内部に侵入する必要があるためである。従来、高比表面積材料をハニカム型モノリス担体にコーティングするのはセル側壁の表面のみであったが、排ガスがセル側壁の細孔内部を通過するような構造のハニカム型フィルタの場合、排ガスに含まれるパティキュレートがフィルタのセル側壁の表面上およびセル側壁の細孔内部に留まるので、このとき、パティキュレートはこの高比表面積材料と細孔内部で接触することが、触媒作用を受けて燃焼するために必要である。したがって、高比表面積材料は前記の粒径が必要である。

【0014】前記可燃性焼失物質としてはカーボン、小麦粉、パン粉、コークス、石炭、木くず等がある。この可燃性焼失物質の平均粒径は、前記高比表面積材料によ

るコーティングの前の多孔質セラミックハニカム構造体の平均細孔径より小さい。その理由は、高比表面積材料とともにフィルタのセル側壁の細孔内部に浸入することで、焼失した後、細孔内部にできる隙間によって高比表面積材料のコーティングによる細孔の閉塞を防ぐためである。可燃性焼失物質の粒径は高比表面積材料と必ずしも同一にする必要はない。一方前記多孔質セラミックハニカム構造体を高比表面積材料でコーティングし、焼成した後のハニカム構造体のセル側壁の平均細孔径を好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上とするために、この可燃性焼失物質の平均粒径は $3\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましい。これが $3\mu\text{m}$ 未満であると、スラリーの粘性が高くなり、コーティングしにくくなるから好ましくない。

【0015】可燃性焼失物質を使用する目的は、セル側壁表面のコーティング層を多孔質化させることおよびセル側壁の細孔内部に活性アルミナ等の高比表面積材料を高度に分散させてコーティングさせることにより、高比表面積材料のコーティングによるフィルタの圧損上昇を抑制するためである。可燃性焼失物質としてカーボンを使用する場合、高比表面積材料に対して少なくとも5wt%以上添加すれば圧損を低下させるのに効果がある。一方、カーボンを50wt%超添加すると高比表面積材料のコーティング層のフィルタとの接着強度が低下するため好ましくない。

【0016】本発明では、高比表面積材料と可燃性焼失物質を混合した溶液を用いてコーティングする方法と、予め可燃性焼失物質のみを含む溶液でコーティングしておき、次の高比表面積材料を含む溶液でコーティングする方法がある。後者の場合、可燃性焼失物質がフィルタのセル側壁の細孔内部を部分的に閉塞した状態に高比表面積材料をコーティングするため、細孔内部のコーティング層の多孔質化および高分散化することができる。

【0017】予め可燃性焼失物質のみを含む溶液でコーティングする場合、この溶液に可燃性焼失物質の占める割合は、5wt%以上50wt%以下が好ましい。50wt%以上の場合、高比表面積材料のコーティング層のフィルタとの接着強度が低下するので好ましくない。

【0018】本発明のディーゼル排ガス浄化フィルタは、少なくともディーゼルエンジンの排ガスに含まれているパティキュレート捕集し、燃焼除去させるものである。活性アルミナ等の高比表面積物質をフィルタにコーティングするのは、白金族触媒金属をコーティングさせるための担体にするためである。一般に白金族触媒金属はパティキュレートの燃焼温度を下げる触媒として用いられ、さらに一酸化炭素や炭化水素の酸化触媒として用いられている。本発明のフィルタは、少なくとも一種類の白金族元素からなる金属触媒を担持してあるフィルタである。前記白金族元素としては白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム、イリジウムの少なくとも1種を用いる。

【0019】次に、本発明のディーゼル排ガス浄化フィルタについて図1及び図2をもって具体的に説明する。図1は本発明ディーゼル排ガス浄化フィルタの断面図、図2は図1におけるA部の部分拡大図である。このハニカム構造の多孔質セラミックフィルタはモノリスハニカムの両端は目封じ材1で交互に目封じされている。ハニカム型フィルタのセル壁の表面21、およびセル壁の細孔表面22には活性アルミナのコーティング層3が形成されている。活性アルミナは全てのセル壁にコーティングされており、白金族触媒金属を活性アルミナのコーティング部分に担持することにより、セル壁内部で捕集されたパティキュレートおよび他の排ガス成分(HC、CO等)の浄化効率を高めている。この図では白金族触媒金属の記載を省略している。

【0020】パティキュレートを含むディーゼル排ガスは、セル入口側4からセル内に進入し、セル壁2を通過してセル出口側5から出ていく。このとき、パティキュレートはセル壁表面および内部の細孔で捕集される。白金族触媒金属は、活性アルミナをコーティングした後にあらためてコーティングするのが普通であるが、活性アルミナやカーボンと共に混合した溶液でコーティングすることも可能である。

【0021】以上のような材料を用いてコーティングしたフィルタは、低圧損のディーゼルパティキュレートフィルタとして好適に用いることができる。以下に、その実施例と比較例を示す。

【0022】

【実施例】

(例1) コーディエライト( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )組成のセラミックハニカム構造体を公知の押し出し製法で作製し、 $1350^\circ\text{C} \sim 1450^\circ\text{C}$ の最高温度、 $5^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の昇温速度、2~20時間の保持時間で焼成して、気孔率が55%、平均細孔径 $25\mu\text{m}$ の細孔特性を持ち、セル壁厚さ0.45mm、1平方インチあたりのセル数が150個の直径140mm、長さ130mmの多孔質コーディエライトハニカム構造体を得た。

【0023】一方、高比表面積材料として、中心粒径 $5\mu\text{m}$ の活性アルミナ( $\gamma$ -アルミナ)(住友化学製)1330gと、アルミナゾル(日産化学製)670gを水4Lと共に混合し、攪拌して活性アルミナスラリーを作製し、これに中心粒径 $5\mu\text{m}$ のカーボン(SEC製)を活性アルミナの重量を基準に添加割合を変化させたサンプル(カーボン添加割合10wt%~100wt%)を6種類作製した。

【0024】前記の多孔質コーディエライトハニカムフィルタを前記カーボン入り活性アルミナスラリーに完全に浸す(ウォッシュコート)。その後、エアークリーナーおよび圧縮エアーで余分に付着したスラリーをできるだけ完全に取り除く。さらにその後、 $120^\circ\text{C}$ で2時間乾燥し、 $800^\circ\text{C}$ で焼成し、カーボンを完全に焼失させ

た。焼成後にフィルタ重量を測定し、ウォッシュコート前のフィルタとの重量差より1 Lあたりのコート量 (g/L) を求めた。

【0025】ウォッシュコート処理したハニカム構造体のガス入口側のセル開口部を一個おきに目封じし、ガス出口側では入口側で目封じしてないセルについてのみ目封じする。目封じ材はコーディエライト、アルミナ、ジルコニアなどの1000℃以上の耐熱性のあるセラミック材料であれば特に限定されず、セラミック製の接着剤でもよい。このようにして、触媒担体付きフィルタを作製した(担体A～担体F)。

【0026】(例2) 例1に用いた多孔質コーディエライトハニカムフィルタと同様のフィルタを作製し、高比表面積材料として、中心粒径5  $\mu$ mの活性アルミナ1330 gと、アルミナゾル670 gを水4 Lと共に混合し、攪拌した活性アルミナスラリーに前記フィルタをウォッシュコートした。その後、エアークリーナーおよび圧縮エアーで余分に付着したスラリーをできるだけ完全に取り除く。さらにその後、120℃で2時間乾燥し、800℃で焼成した。焼成後にフィルタ重量を測定し、ウォッシュコート前のフィルタとの重量差より1 Lあたりのコート量 (g/L) を求めた。

【0027】その後、ウォッシュコート処理したハニカム構造体のガス入口側のセル開口部を一個おきに目封じし、ガス出口側では入口側で目封じしてないセルについてのみ目封じし、触媒担体付きフィルタを作製した(担体G)。

【0028】(例3) 例1に用いた多孔質コーディエラ


イトハニカムフィルタと同様のフィルタを作製し、高比表面積材料として、中心粒径5  $\mu$ mの活性アルミナ1330 g、アルミナゾル670 gを水4 Lと共に混合し、これに中心粒径50  $\mu$ mのカーボン(SEC製)を活性アルミナの重量を基準に添加割合を変化させたサンプル(カーボン添加割合10 wt%～100 wt%)を6種類作製し、実施例1と同じ製法で作製したフィルタにウォッシュコートした。その後、エアークリーナーおよび圧縮エアーで余分に付着したスラリーをできるだけ完全に取り除いた。さらにその後、120℃で2時間乾燥し、800℃で焼成し、カーボンを完全に焼失させた。焼成後にフィルタ重量を測定し、ウォッシュコート前のフィルタとの重量差より1 Lあたりのコート量 (g/L) を求めた。

【0029】その後、ウォッシュコート処理したハニカム構造体のガス入口側のセル開口部を一個おきに目封じし、ガス出口側では入口側で目封じしてないセルについてのみ目封じし、触媒担体付きフィルタを作製した(担体H～担体M)。

【0030】(触媒担体付きフィルタの圧力損失の測定) フィルタの入口側から圧縮エアーを流し、入口側と出口側の差圧を測定した。例1～3により得られた触媒担体付きフィルタの圧力損失の測定結果を表1、図3に示す。この結果より、例1のフィルタは例2、3のフィルタよりも圧損が低いことがわかる。

【0031】

【表1】

担体の種類	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
カーボン粒径( $\mu$ m)	5	5	5	5	5	5		50	50	50	50	50	50
カーボン量 (g/活性アルミナ量100g)	10	20	30	50	70	100	0	10	20	30	50	70	100
活性アルミナの 担持量(g/L)	61	60	65	68	70	70	65	62	66	61	60	63	66
圧力損失(mmHg)	25	23.5	24	23	22	22.5	34	35	34	35	33	34	33

【0032】(コーティング前後の細孔分布測定) 例1(担体A) 例3(担体H)のコーティング前後の細孔分布測定の結果をそれぞれ図4、図5に示す。本発明品では、活性アルミナをコーティングしてもフィルタの平均細孔径が5  $\mu$ m以上あり、閉塞されたセル壁の細孔が少なくなっている。一方例3では、コーティングにより平均細孔径が5  $\mu$ m未満となり、閉塞される細孔が多くなっている。つまり、カーボンをフィルタの細孔内部に侵入させると、細孔内部が活性アルミナで埋まることがなく、圧損が低くなる。

【0033】

【発明の効果】本発明によりハニカム構造体側壁の表面及び細孔の内部を高比表面積材料でコーティングされた

多孔質セラミックフィルタを有するディーゼル排ガス浄化フィルタが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明ディーゼル排ガス浄化フィルタの1例の断面図。

【図2】図1におけるA部の部分拡大図。

【図3】例1～3の、目封じされた触媒担体付きフィルタの圧力損失の測定結果を表すグラフ。

【図4】例1(担体A)のコーティング前後の細孔分布測定の結果を表すグラフ。

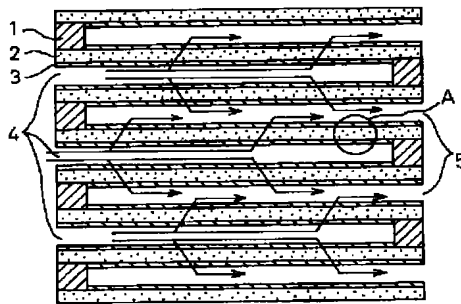
【図5】例3(担体H)のコーティング前後の細孔分布測定の結果を表すグラフ。

【符号の説明】

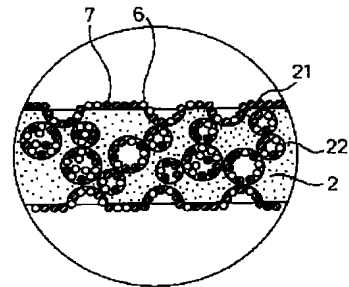
- 1…目封じ材  
2…セル側壁  
3…活性アルミナのコーティング層  
4…ガス入口側  
5…ガス出口側

- 6…カーボン粒子による空隙  
7…活性アルミナ粒子  
21…セル側壁の表面  
22…セル側壁の細孔

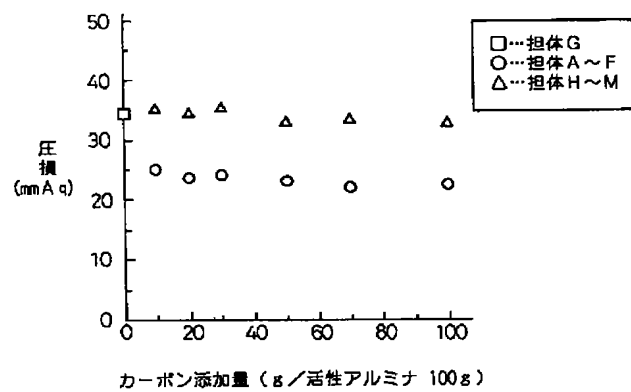
【図1】



【図2】

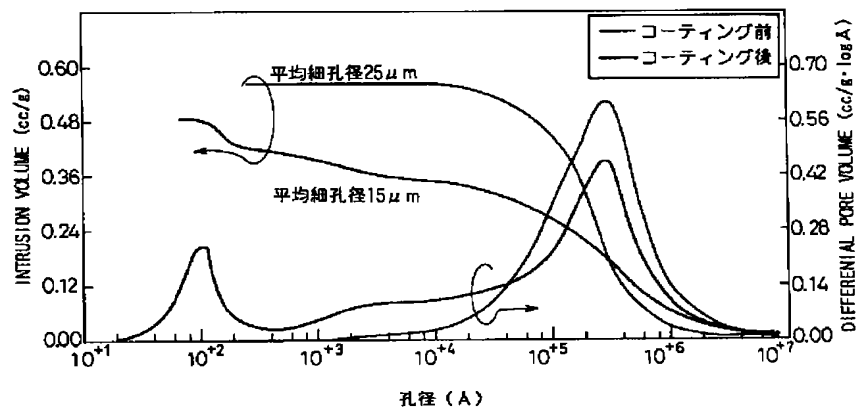


【図3】



【図4】

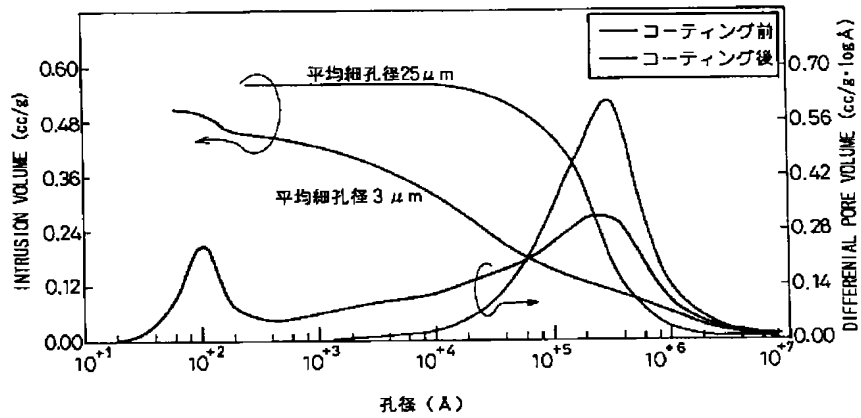
例 1





【図5】

例3



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/94			B 0 1 J 37/02	3 0 1 B
B 0 1 J 37/02	3 0 1		B 0 1 D 53/36	1 0 3 C
(72)発明者 影山 照高			(72)発明者 近藤 寿治	
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電	
装株式会社内			装株式会社内	